

Japanese Publication No. JP-B2-S63-58957

Date of Publication: November 17, 1988

Appeal No.: S59-184

Application No.: S55-97146

Date of Application in Japan: July 16, 1980

Publication(Kokai) No.: S57-25491

Date of Publication(Kokai): February 10, 1982

Inventors: Minoru YOTSUYA, Isao TANAKA and Tetsuo KOSHIZUKA

Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Claim:

1. A refiner bleaching method of refining wood chips in the presence of an alkaline hydrogen peroxide bleaching liquor to produce a bleached mechanical pulp comprising effecting primary refining with the alkaline hydrogen peroxide bleaching liquor containing an alkali in such an amount as to render the pH after the primary refining 9.0 to 11.0, then adding 0.05 to 3.0% by weight, based on the absolute dry pulp, of a mineral acid, after the primary refining, from immediately after the primary refining to immediately before secondary refining, and successively effecting the secondary refining.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-58957

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和63年(1988)11月17日

D 21 C 9/16

8418-4L

発明の数 1 (全 6 頁)

⑮発明の名称 機械パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法

審 判 昭59-184

⑯特 願 昭55-97146

⑰公 開 昭57-25491

⑱出 願 昭55(1980)7月16日

⑲昭57(1982)2月10日

⑳発 明 者 四 ツ 谷

実

東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社  
研究所内

㉑発 明 者 田 中

功

東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社  
研究所内

㉒発 明 者 腰 塚

哲 夫

東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社  
研究所内

㉓出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

審判の合議体

審判長 宇 羽 野 元

審判官 山 本 和 誠

審判官 藤 井 靖 子

㉔参考文献

特開 昭53-65401 (JP, A)

特公 昭43-10161 (JP, B1)

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 アルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に木材チップをリフアイニングし、晒機械パルプを製造するリフアイナー漂白法において、一次リフアイニング後のpHが9.0~11.0となる量のアルカリを含有するアルカリ性過酸化水素漂白液にて一次リフアイニングを行い、次いで一次リフアイニング後、一次リフアイニング直後から二次リフアイニング直前までの間に絶乾パルプに対して0.05~3.0重量%の鉬酸を添加し、引続き二次リフアイニングを行うことを特徴とする機械パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法。

## 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に木材チップをリフアイニングし、晒機械パルプを製造するリフアイナー漂白法に関する。

特に本発明は、過酸化水素リフアイナー漂白において、木材チップのリフアイニングを一次リフアイナーと二次リフアイナーに分け、アルカリ量を一次リフアイナーと二次リフアイナーとで、それぞれ個別にコントロールしてそれぞれ最適な条件下でリフアイニングし、すぐれたパルプ品質を有し、かつ良好な白度の機械パルプを得る過酸化水素リフアイナー漂白法に関する。

近年、RGP(リフアイナーグラウンド パルプ)、TMP(サーモメカニカル パルプ)、CGP(ケミグラウンド パルプ)等の高収率パルプの過酸化水素漂白において、リフアイナーでの木材チップをリフアイニングすると同時に過酸化水素漂白する所謂過酸化水素リフアイナー漂白が注目を集めている。

従来から行なわれている高収率パルプの過酸化水素リフアイナー漂白は、木材チップをパルプにリフアイニングする際に、 $H_2O_2$ 、 $NaOH$ 、珪酸ソーダ等からなる過酸化水素漂白液を一次リフアイナー又は二次リフアイナーで添加して、チップのリフアイニングと同時にパルプを漂白する方法である。過酸化水素リフアイナー漂白は、アルカリ性雰囲気中で木材チップをリフアイニングするので、リグニンのアルカリ軟化が生じ良好な単繊維化が可能である。また従来の塔漂白法における漂白タワー等の設備を要しないばかりか、リフアイニングエネルギー及びスクリーンリジェクトが減少でき、かつ過酸化水素による塔漂白法(以下単に塔漂白と記す)に比べ、晒パルプの強度、結束繊維量、柔軟性、密度及び表面平滑性等のパルプ品質に優れていると言う特長を有する。この過酸化水素リフアイナー漂白の持つ特長はアルカリに

帰因する。換言すれば過酸化水素リフアイナー漂白によるパルプ品質の向上は漂白液におけるアルカリ量に大きく左右される。

一方、パルプの過酸化水素漂白において、強アルカリ性（高pH）下での処理はパルプのアルカリ着色を招く上に、過酸化水素も分解し易くなり、晒白度上好ましくない。また、過酸化水素リフアイナー漂白は、一般に塔漂白に比べ、パルプ漂白が高温、高パルプ濃度で実施されるため、この傾向が著しく、特に一次リフアイニングが110～130℃で行なわれるTMPの過酸化水素リフアイナー漂白において顕著である。

又、一次リフアイナーでパルプの過酸化水素リフアイナー漂白を行なう場合、パルプが一次リフアイナーを通過するのは僅かに1秒の数分の1と言う極めて短時間であり、その間に漂白は完了せず、実質的な漂白反応の相当部分は一次リフアイナー以後にて行なわれている。従つて一次リフアイナー通過後のパルプのアルカリ着色防止や過酸化水素の分解防止にも留意する必要がある、良好な漂白結果を得るためには、一次リフアイナー後の漂白条件を適切に保持する事は非常に重要な事である。

この様に、過酸化水素リフアイナー漂白は種々の長所を有しながらも、高温下での漂白、短時間漂白に起因する本質的な問題点、すなわち、高温下でリフアイニングされることから過酸化水素の分解が起り易く、アルカリ着色が生じ易く、処理時間が極めて短時間であることから漂白が不十分であるなどがある。

過酸化水素リフアイナー漂白における上記した如きの問題点を解消すべく種々の方法が提案されている。

その一つの方法は過酸化水素リフアイナー漂白において、漂白中における高温でのアルカリによる着色を抑制するために、漂白時のpHがポイントの一つであることから、従来の塔漂白の場合よりもアルカリ量を少なくし、若干低いpHで実施する方法である。（Pulp and Paper1978 (8)115）。

又、特公昭43-10161は冷ソーダ法ケミグラウンドパルプ（C-CGP）の過酸化水素リフアイナー漂白において、チップに含浸された過剰のNaOHを中和するため、過酸化水素リフアイナー漂白液にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加える方法を開示している。

しかし、低いpHでの過酸化水素リフアイナー漂白では晒白度は向上しても、前述の晒パルプ品質が不十分であるという欠点があった。

さらには、リフアイナーにおいて漂白薬品の接触時間を短かくして、高温による過酸化水素の分解を防止する方法（たとえば、特開昭53-65401）、あるいは、特にTMPの過酸化水素リフアイナー漂白において、高温でのアルカリ着色防止、過酸化水素の分解を避けるべく、二次リフアイナーにおいて過酸化水素漂白液を添加する方法が提案されている（たとえばPulp and Paper Canaba77(3)59(1976)）。

これらの方法はパルプ白度の点からは好ましいとしても、アルカリ性下でのリフアイニング時間が極めて短時間であること、一次リフアイニングにおいて薬品を存在させないことから、晒パルプの品質が劣る欠陥がある。

従来、過酸化水素リフアイナー漂白法において、晒パルプの品質と白度とを或る程度満足させるには、たとえば、Pulp and Paper1978(8)117にみられるように、大量のアルカリと共に大量の過酸化水素を用いざるを得ないという考えが一般的であつた。しかしこれは経済的に全く不利な方法であり好ましくない。

本発明者らは、以上の如き過酸化水素リフアイナー漂白における実状に鑑み、過酸化水素リフアイナー漂白のもつすぐれた特長を保持しながらさらに晒白度を向上させる方法について鋭意研究を行つた結果、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はアルカリ性過酸化水素漂白液存在下で木材チップをリフアイニングし、晒機械パルプを製造するリフアイナー漂白法において、一次リフアイニング後のpHが9.0～11.0となる量のアルカリを含有するアルカリ性過酸化水素漂白液にて一次リフアイナーを行ない、次いで一次リフアイニング後、一次リフアイニング直後から二次リフアイニング直前までの間に絶乾パルプに対して0.05～3.0重量%の鉍酸を添加し、引き続き二次リフアイニングを行うことを特徴とする機械パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法である。

本発明者らの種々の検討によると、①晒パルプの品質に影響するファクターの一つは、リフアイニング時のpHのみならず、アルカリ下でのリフア

イニング時間も極めて重要である。②晒バルブの品質の向上は一次リフアイナーが二次リフアイナーよりも重要である。③晒バルブの白度は、一次リフアイナー通過後の条件が非常に重要である。④白度だけに限っても、従来の過酸化水素塔漂白のpHの考え方をリフアイナー漂白にそのまま適用出来ない。等のことが判明し、これらの事実に基づいて過酸化水素リフアイナー漂白により、晒バルブ品質および白度を十分に満足させるには、一次リフアイナー及び一次リフアイナーの以降のバルブpHを個別にコントロールすることが良いことが判明した。このことから、一次リフアイナーでは従来の過酸化水素リフアイナー漂白に比べ、多くのアルカリ量を用い一次リフアイナー後のpHが9.0~11.0になる様に調節し、かつ一次リフアイナー後直ちに鉍酸を添加してpHを低下させ、引き続き二次リフアイナーを行なうことにより、バルブの品質及び白度にすぐれた晒バルブが得られる。鉍酸の添加位置も極めて重要な要素であつて、一次リフアイナー直後から二次リフアイナー直前までの間で加えられるべきである。

本発明によれば、一次リフアイナーにおいて従来推奨されていたpHよりも若干高いpHで過酸化水素リフアイナー漂白が行なわれるため、バルブの高強度化をはかることができる。そして一次リフアイナー後直ちに鉍酸が添加され、pHが下げられるため、アルカリ焼けを防止することができる。したがって本発明によれば、従来法よりも高品質でかつ晒白度の高い晒機械バルブが得られる。

本発明法の一次リフアイナーにおける過酸化水素リフアイナー漂白は従来法と同様な操作で実施される。即ち添加される過酸化水素の量は要求晒白度によつて異なるが、通常対絶乾チップ0.2~5.0% (wt%, 以下同じ) である。アルカリはNaOHを使用するのが一般的であり、NaOH添加量は過酸化水素量、チップ樹種等により左右されるが、通常従来の過酸化水素リフアイナー漂白法よりも0.2~0.5%多く、一次リフアイナー後のpHが9.0~11.0となる量を使用される。例えば従来法により針葉樹チップを $H_2O_2$  3%でリフアイナー漂白する場合、添加するNaOHは対絶乾チップ1.0~2.0%が好ましいが、本発明法では1.2~2.5%添加される。これにより晒バルブの高品質化を計る事ができる。また $H_2O_2$ 安定化剤として

使用される珪酸ソーダは通常1~8%添加される。

更に $H_2O_2$ の安定化助剤としてジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA)、エチレンジアミン4酢酸 (EDTA)、ニトリロ3酢酸 (NTA) 等の有機キレート剤又はそれらのアルカリ金属塩を併用するのは好ましい態様である。この場合の有機キレート剤添加量は、通常対絶乾チップ0.05~1.0%、好ましくは0.1~0.5%である。以上の過酸化水素漂白液の添加箇所は一次リフアイナーの直前又は一次リフアイナーへ添加される。薬品の添加方法は、上記した諸薬品を予め混合した漂白液の状態で、又は別個に添加する。一次リフアイニングのバルブ濃度は15~40%、好ましくは20~30%である。一次リフアイニング温度は通常、常圧リフアイニングの場合は80~110°C、加圧リフアイニングの場合は110~135°Cである。

次に鉍酸の添加について説明する。鉍酸は過酸化水素漂白液添加一次リフアイニング後、一次リフアイナー直後乃至二次リフアイナー直前までの間にバルブ懸濁液に添加する。TMP の過酸化水素リフアイナー漂白にあつては、鉍酸はブローサイクロンへのブローラインの途中か、又はブローサイクロンにて添加される。

RGP の過酸化水素リフアイナー漂白にあつては二次リフアイナーへのバルブ輸送装置、通常はスクリーコンベヤにて鉍酸を添加する。鉍酸は硫酸、塩酸、硝酸が使用可能であるが、硫酸が好ましい。添加する鉍酸の量は一次リフアイニング直後のバルブのpHによつて左右されるがバルブが二次~三次リフアイニング処理を受けた後、バルブが白水で稀釈される前のpHが9.0以下になる量が、すなわち対絶乾バルブ0.05~3.0重量%、好ましくは0.2~1.0%添加される。鉍酸添加後、バルブと鉍酸は移動中に混合され、二次リフアイナー、場合によつては三次リフアイナー処理を受けた後、白水にて稀釈されるが、その間に漂白にとつて適切なるpHの下で漂白作用を受ける。

本発明によれば、通常の過酸化水素リフアイナー漂白液より高pHの過酸化水素漂白液を添加し、一次リフアイニングを実施する。一次リフアイニング直後のバルブは通常の漂白条件によるものより高pHであり、この状態のバルブを二次リフアイニングに供した場合には、過酸化水素の漂白作用

に勝るパルプのアルカリ着色により白色度が大幅に低下する。そこで、白色度とパルプ強度の向上を同時に達成する方法として、一次リフアイニング直後、直ちに鉍酸により漂白に適切なpHに調節される。この方法により、一次リフアイニング以降のパルプの漂白条件を晒白色度上好ましいpHに維持できる。したがって、パルプのアルカリ着色を減少させ、一次リフアイニングで生じた過酸化水素の漂白作用が十分に維持される結果、従来法ではアルカリ着色を生じるため好ましくないとされていた比較的多量のアルカリ量で一次過酸化水素リフアイナー漂白を行つても従来法よりはるかに高い晒白色度、高い強度を同時に達成することができる。

本発明法によれば過酸化水素リフアイナー漂白におけるアルカリ着色が抑制され、晒白色度を向上させることができるため、従来推奨されていたアルカリ量に比べ、より多量のアルカリを一次リフアイナー漂白工程に使用できる。その結果、従来の過酸化水素リフアイナー漂白に較べリジェクト及び結束繊維量が減少し、かつ晒パルプの密度、柔軟性、表面平滑性、強度等の品質が向上する。さらに一次リフアイニングのエネルギーが低減され、工業的に有利である。

以上のように本発明によれば従来の過酸化水素リフアイナー漂白では解決不可能であつた晒白度と晒パルプ品質間のジレンマを解消することができる。

次に本発明法を実施例によつて説明するが、本発明法は以下の実施例によつて何ら制限されるものではない。なお実施例において晒白度はJIS p8123(ハンター白色度)、密度はJIS p8101、裂断長はJIS p8113、比引裂強度はJIS p8116、濾水度はカナダ標準形濾水度試験器によりJIS p8121に従つてそれぞれ測定した。

#### 実施例 1

エゾ、トドマツチップ絶乾 100gを水に一夜浸漬後脱水した。実験用リフアイナーを100℃に予熱後、これにチップを添加した。薬品注入器から、絶乾チップに対して3.0%の $H_2O_2$ 、1.6%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Na、及びパルプ濃度が20%になる量の沸騰水をリフアイナーに添加した。リフアイナーを100℃に保持しつつ1分間一次リフアイニン

グした。一次リフアイニング後のpHは9.4であつた。一次リフアイニング終了後、直ちにパルプを取り出し、対絶乾パルプ0.5%の $H_2SO_4$ 、パルプ濃度15%になる量の沸騰水をパルプに添加した。予め予熱しておいたφ12インチSW型ディスクリフアイナーに該パルプを、ディスククリアランス0.2mmで数回通し、濾水度約100mlに二次リフアイニングした。漂白後pH、 $H_2O_2$ 消費率測定後、亜硫酸水を加えてpH5.0に調整後、6カットフラットスクリーンにかけた。得られたスクリーンアクセプトの晒白度を測定すると共に諸物性を測定した。測定結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1と同様にエゾ、トドマツチップ絶乾100gを一次リフアイニング、二次リフアイニングすると同時に $H_2O_2$ 漂白した。但しこの場合、一次リフアイニングにおいて、対絶乾チップ3.0%の $H_2O_2$ 、1.3%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Naを添加したが、一次リフアイニング後 $H_2SO_4$ は添加しなかつた。この場合の一次リフアイニング後のpHは8.8であつた。結果を表1に示す。

#### 実施例 2

エゾ、トドマツチップ絶乾 100gを水に一夜浸漬後、脱水した。実験用リフアイナーを120℃に予熱後、これにチップを添加し、120℃で3分間プレスチーミングした。薬品注入器から絶乾チップに対して3.0%の $H_2O_2$ 、1.6%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Na、及びパルプ濃度が20%になる量の沸騰水をリフアイナーに添加した。リフアイナーを120℃に保持しつつ1分間リフアイニングした。一次リフアイニング後のpHは9.2であつた。一次リフアイニング以降の操作は実施例1と全く同様にして晒TMPを得た。結果を表1に示す。

#### 比較例 2

実施例2と同様にしてエゾ、トドマツチップ絶乾 100gをプレスチーミング、一次リフアイニング、二次リフアイニングすると同時に過酸化水素漂白した。但しこの場合、一次リフアイニングにおいて対絶乾チップ 3.0%の $H_2O_2$ 、1.3%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Naを添加したが、一次リフアイニング後、 $H_2SO_4$ は添加しなかつた。この場合一次

リフアイニング後のpHは8.7であつた。結果を表1に示す。

以上の実施例、比較例から明らかなように、本発明法により従来の $H_2O_2$ リフアイナー漂白に比べ、約2ポイント高い晒白度、約5%高い晒バルブ強度が得られた。

#### 比較例 3

比較例1と同様にしてエゾ、トドマツチップを過酸化水素リフアイナー漂白した。ただし、この場合NaOHは対絶乾チップ 1.6%添加した。結果を表2に示す。

#### 比較例 4

実施例1と同様にしてエゾ、トドマツチップをリフアイナー漂白した。一次リフアイニング終了後、直ちにチップを取り出し、バルブ濃度15%になる量の沸騰水をバルブに添加した。予め予熱しておいた直径12インチのSW型ディスクリフアイナーに、該バルブをディスククリアランス 0.2 mmで2回通過した後、対絶乾バルブ 0.5%の $H_2SO_4$ を添加し、さらに一回ディスクリフアイナーにかけた。その後の処理は実施例1と同様に

行つた。結果を表2に示す。

#### 比較例 5

比較例2と同様にしてエゾ、トドマツチップを過酸化水素リフアイナー漂白した。ただし、NaOHは対絶乾チップ1.6%添加した。結果を表2に示す。

#### 比較例 6

実施例2と同様にしてエゾ、トドマツチップを過酸化水素リフアイナー漂白した。一次リフアイナー後の処理は比較例4と同様にし、二次リフアイニングの途中で $H_2SO_4$ を添加した。結果を表2に示す。

比較例3、5と実施例1、2を比較すると、NaOHを増量するだけで鉍酸を添加しない場合は、バルブ品質は本発明法と同等乃至それ以上であつてもアルカリ着色のため、晒白度は著しく低下している。一方、比較例4、6は鉍酸添加を二次リフアイニング途中で行つた例であるが、高アルカリ下でのリフアイニング時間が長い晒白度は本発明法に比べ相当に低くなつてい

#### 表

1

RGP 未晒白度 55.1 : TMP 未晒白度 53.3

バルブ種	No	リフアイナー漂白 条件、結果				晒バルブ物性						
		NaOH (%)	$H_2SO_4$ (%)	$H_2O_2$ 消費率 (%)	終期 pH	白度	濾水度 (ml)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	裂断長 (km)	比引裂	比破裂	reject <sup>(*)</sup> (%)
RGP	実施例1	1.6	0.5	84.2	7.1	70.2	101	0.394	3.68	104	1.88	1.6
	比較例1	1.3		89.1	7.4	68.1	99	0.375	3.51	99	1.79	2.1
TMP	実施例2	1.6	0.5	90.7	7.0	68.6	102	0.433	4.22	112	2.19	1.4
	比較例2	1.3	—	94.3	7.3	66.3	100	0.412	4.02	108	2.14	1.8

(\*) 6カラット フラットスクリーン処理によるreject(%)

RGP 未晒白度 55.1

TMP 未晒白度 53.3

パル プ種	No.	リフアイナー漂白 条件、結果					晒パルプ物性						
		NaOH (%)	1次リ フアイ ナー後 pH	2次リフ アイナ ー添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2次リフ アイナ ー後 pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消費 率 (%)	白度	濾水 度 (ml)	密度 (g/ cm <sup>3</sup> )	裂断 長 (km)	比引 裂	比破 裂	reject <sup>(*)</sup> (%)
RGP	比較 例 3	1.6	9.4	—	8.1	95.3	64.3	103	0.400	3.70	105	1.89	1.5
	比較 例 4	1.6	9.3	0.5	7.3	92.2	67.5	100	0.394	3.67	103	1.83	1.7
TMP	比較 例 5	1.6	9.3	—	8.0	98.7	63.2	102	0.438	4.27	116	2.20	1.3
	比較 例 6	1.6	9.2	0.5	7.2	96.5	65.8	98	0.432	4.13	114	2.21	1.4

(\*) 6カラット フラットスクリーン処理によるreject(%)